

Контроль параметров бислойного полиэлектролитного покрытия методом сканирующей Кельвин-зонд микроскопии

А.В. Козловский, С.В. Стецюра

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 410012, Саратов, Россия
kozlowsky@bk.ru*

В работе исследовалось бислойное покрытие полиэтиленимин/глюкозооксидаза на поверхности Si/SiO₂ методом Кельвин-зонд силовой микроскопии (КЗСМ). При помощи КЗСМ удалось определить влияние освещения и типа проводимости Si на количество адсорбированных молекул GOx.

Control of bilayer polyelectrolyte coating parameters using the Kelvin probe microscopy

A.V. Kozlowski, S.V. Stetsyura

Saratov State University, 410012, Saratov, Russia

The bilayer coating of polyethyleneimine/glucose oxidase on the Si/SiO₂ surface was studied by Kelvin probe force microscopy (KPFM). Using KPFM, the influence of illumination and a silicon substrate conductivity type on the number of adsorbed GOx molecules was determined.

Кельвин-зондовая силовая микроскопия (КЗСМ) является эффективным методом для характеристики поверхности металлов и полупроводников, а также гибридных структур на их основе [1]. Особую значимость КЗСМ имеет при создании гибридных структур «полупроводник – мультислойное органическое покрытие», т.к. позволяет провести контроль изменения поверхностного потенциала после каждого нанесения монослоя полиэлектролитных молекул [2].

В данной работе исследовалось изменение потенциала Кельвина поверхности гибридной структуры на основе монокристаллического кремния со слоем SiO₂ после нанесения монослоев молекул катионного полиэлектролита полиэтиленимина (ПЭИ) и молекул анионного фермента глюкозооксидазы (GOx) при варьировании режимов адсорбции GOx, а именно уровня освещенности пластины кремния в процессе нанесения молекул GOx.

Для эксперимента использовали пластины монокристаллического кремния (100) с электронным и дырочным типами проводимости и удельным сопротивлением (для пластин *n*-типа 8 Ω·см и для *p*-типа – 10 Ω·см). Пластины предварительно подвергали перекисно-аммиачной обработке, в результате которой на поверхности Si/SiO₂ происходила активация отрицательно заряженных в воде при нейтральном pH OH-групп. Молекулы ПЭИ и GOx адсорбировались на поверхность Si методом послойной адсорбции из раствора в соответствии с режимами, описанными в [3].

Измерения методом КЗСМ проводили на зондовой станции NTEGRA Spectra (НТМДТ) по двухпроходной методике. Использовались кантилеверы HA_NC/Pt с платиновым покрытием. По КЗСМ-сканам были определены средние значения потенциала Кельвина Δφ для поверхности Si/SiO₂, после нанесения слоя ПЭИ, а также после нанесения слоя GOx. Получено, что после нанесения положительно заряженного слоя ПЭИ на поверхность Si после перекисно-аммиачной обработки значение Δφ увеличивается на 750–1000 mV независимо от типа проводимости Si. Увеличение Δφ связано с закреплением на поверхности Si, активированной OH-группами, положительно заряженных аминок групп, входящих в состав ПЭИ. Последующее нанесение отрицательно заряженного слоя GOx на поверхность структуры Si/SiO₂/ПЭИ в темноте приводит к

уменьшению $\Delta\phi$ на 400–600 mV, т. е. изменение при темновой адсорбции поверхностного потенциала $\delta\phi$ структуры происходит в среднем на 45%. Значение $\delta\phi$ определяли по формуле

$$\delta\phi = \frac{\Delta\phi_{PEI} - \Delta\phi_{GOx}}{\Delta\phi_{PEI}} \cdot 100\%,$$

где $\Delta\phi_{PEI}$ и $\Delta\phi_{GOx}$ — средние значения потенциала Кельвина, измеряемые после нанесения слоя ПЭИ и GOx соответственно. На Рисунке 1 показано, что при изменении освещенности структуры Si/SiO₂/ПЭИ в процессе нанесения GOx происходит изменение $\delta\phi$. Причем с увеличением освещенности в случае использования пластины *p*-Si происходит уменьшение $\delta\phi$ по сравнению с адсорбцией GOx в темноте всего в 2–2.5 раза, а в случае *n*-Si — увеличение в 10–12 раз.

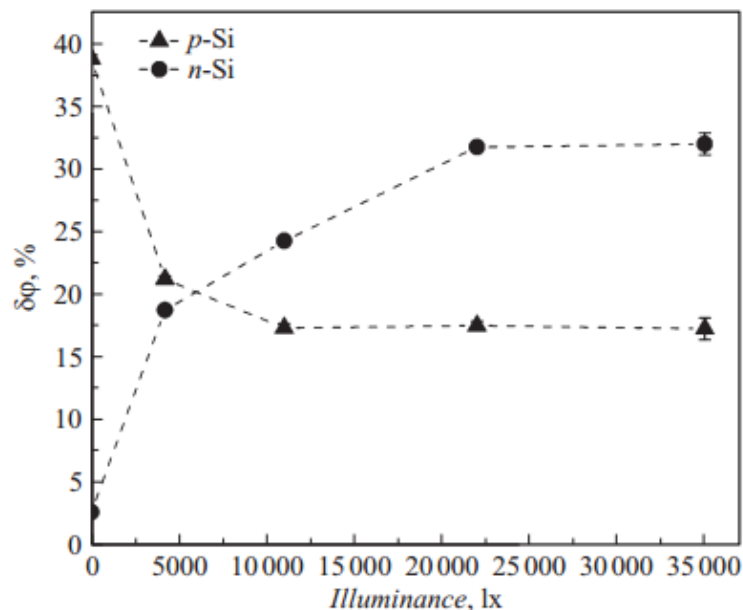


Рисунок 1. Кривые изменения $\delta\phi$ после нанесения слоя GOx от уровня освещенности подложек *n*-Si и *p*-Si.

Значение $\delta\phi$ пропорционально количеству адсорбированных молекул GOx в предположении (оправданно в условиях малых и средних концентраций GOx), что заряд у всех молекул GOx в растворе одинаковый. В этом случае большее количество адсорбированных молекул на участке той же площади приведет к большему значению $\delta\phi$.

Таким образом, измерения методом КЗСМ позволили установить, что освещение понижает количество адсорбированных молекул GOx на поверхности *p*-Si и увеличивает их число на поверхности *n*-Si, то подбором уровня освещения можно добиться одинаковой N_{GOx} на подложке, имеющей вдоль поверхности области *n*- и *p*-типов (из Рис. 1 следует, что для проведенных исследований, это уровень освещенности около 10000 lx). Без использования освещения закрепление молекул GOx на такой подложке будет происходить крайне неравномерно и «темновые» концентрации молекул GOx, закрепленных над областями *n*-Si и *p*-Si, могут отличаться в 10–15 раз.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (проект № 16-08-00524_a).

1. Li et al., *Chem. Mater.*, **14**(3), 1159–1165 (2002).
2. D.A. Gorin et al., *Langmuir*, **25**(21), 12529–12534 (2009).
3. S.V. Stetsyura, A.V. Kozlowski, *Technical Physics Letters*, **43**(3), 285–288 (2017)